

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **59-046133**  
(43)Date of publication of application : **15.03.1984**

---

(51)Int.Cl. **B01J 23/89**  
**C07C 1/04**  
**C07C 9/02**

---

(21)Application number : **57-155560** (71)Applicant : **TAKEGAMI YOSHINOBU  
INUI SATOYUKI  
KANSAI COKE & CHEM CO  
LTD**  
(22)Date of filing : **06.09.1982** (72)Inventor : **TAKEGAMI YOSHINOBU  
INUI SATOYUKI  
NISHIDA SEIJI  
ISHIGAKI YOSHIAKI  
UBA MASANOBU**

---

## **(54) CATALYST FOR PREPARING HIGH CALORIE GAS, PREPARATION THEREOF AND PREPARATION OF HIGH CALORIE GAS**

### **(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To prepare a catalyst for preparing high calorie gas, by supporting ferrous metal as a catalyst substrate in combination with manganese oxide and platinum group metal by a carrier comprising silica and/or alumina.

**CONSTITUTION:** Ferrous metal as a catalyst substrate is supported in combination with manganese oxide and platinum group metal on a carrier comprising silica and/or alumina. In this case, the ferrous metal is used in an amount of 3W15wt%; manganese oxide is used in such an amount that the atomic ratio of the ferrous metal element and the manganese element satisfies (5:1)W(5:4) and the platinum group metal is in such an amount that the atomic ratio of the ferrous metal element and the platinum group metal element satisfies (30:1)W (5:2). An especially pref. method in preparing this catalyst is one wherein the platinum group metal is at first supported by the carrier of silica or alumina and the ferrous metal and manganese oxide are subsequently supported simultaneously.

---

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59-46133

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 01 J 23/89  
B 07 C 1/04  
C 9/02

識別記号

府内整理番号  
6674-4G  
8217-4H  
8217-4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月15日  
発明の数 4  
審査請求 有

(全 16 頁)

⑭ 高カロリーガス製造用触媒とその製造法および高カロリーガスの製造法

⑮ 願 昭57-155560  
⑯ 特 願 昭57(1982)9月6日  
⑰ 出 明者 武上善信  
⑱ 発 京都市左京区修学院高部町5番地  
明者 乾智行  
⑲ 発 城陽市大字寺田小字正道35-21  
明者 西田清二  
⑳ 発 宝塚市中山台1丁目3の15  
明者 石垣喜章  
㉑ 発

三木市志染町東自由が丘2丁目4  
12

㉒ 発明者 姥政信  
尼崎市元浜町5の89  
㉓ 出願人 武上善信  
京都市左京区修学院高部町5番地  
㉔ 出願人 乾智行  
城陽市大字寺田小字正道35-21  
㉕ 出願人 関西熱化学株式会社  
尼崎市大浜町2丁目23番地  
㉖ 代理人 弁理士 植木久一

明細書

1. 本明の名称  
高カロリーガス製造用触媒とその製造法および高カロリーガスの製造法
2. 特許請求の範囲  
(1) シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。  
(2) 鉄族金属がコバルトまたは鈷のいずれかである触媒を製造する特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。  
(3) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである触媒を製造する特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。
3. 前記触媒の組成  
(1) 鉄族金属: 5~15% (質量、以下同じ)  
酸化マンガン: 鉄族金属重量対マンガン重量の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属重量対白金族金属重量の原子比

比が(30:1)~(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の高カロリーガス製造用触媒。

(2) シリカまたはアルミナよりなる担体に、白金族金属を担持させる第1工程と、鉄族金属と酸化マンガンを同時に担持させる第2工程とよりなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(3) 鉄族金属がコバルトまたは鈷のいずれかである触媒を製造する特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(4) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである触媒を製造する特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(5) 鉄族金属: 5~15%、酸化マンガン: 鉄族金属重量対マンガン重量の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属重量対白金族金属重量の原子比が(30:1)~(5:2)を満足する量である触媒を製造する特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

求の範囲第5～7項のいずれかに記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

即シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒成分としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなる触媒上に、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

即鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである触媒を用いる特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

即白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである触媒を用いる特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

即鉄族金属：5～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30:1)～(5:2)を満足する量である触媒を用いる特許

請求の範囲第9～11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

即シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒成分としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりなる鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させた後1触媒上に水素と一酸化炭素を含むガスあるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒成分としてのニッケルまたは鉄の酸化物と白金族金属を組み合わせて担持させる第2触媒上に前触媒で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

即白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである第1触媒を用いる特許請求の範囲第11項記載の高カロリーガスの製造法。

即鉄族金属：5～15%を満足する量、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する量、白

金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30:1)～(5:2)を満足する量である第1触媒を用いる特許請求の範囲第18又は14項記載の高カロリーガスの製造法。

### 3. 明細の詳細を説明

本発明は、低カロリーガスから高カロリーガスを得るために触媒、その製法および、水素と一酸化炭素を含むガスあるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスから炭素数1～4の炭化水素を得る高カロリー燃料用ガスを製造する方法に関するものである。

都市ガスとしては、従来、コークスガスがガスが主流を占めてきたが、近年生活環境の保護、供給方式の合理化、燃焼安全性等の観点から見直しが行なわれ、高カロリーガスへの転換が急ピッチで進められている。そのためコークスガスは都市ガスとしての用途をせばめられつつあるが、技術確立した鉄触媒コークスの生産に伴つて膨大な量が調査するので、この有効な用途を開拓することが重要な課題になつてゐる。ところでこのコーク

ス系ガスを今後とも燃料用として活用していくためには現在の低カロリーガスを改善し、天然ガスに匹敵し得る極めて高カロリーガスに変換することが必要である。

従来、代用天然ガス(SNG)の製造法としては、石炭系資源からのガス、例えば石炭ガス化ガスからメタンを合成するか、またはコークスガスに高価なナフサやLPGを添加し炭酸ガスしてメタン化する方法等が提案されている。ことで得られる、メタン主体のSNGはせいぜい9,000Kcal/Nm<sup>3</sup>ないしそれ以下のカロリーを有するに過ぎず、天然ガスのみの都市ガスとして供給するためにはLPG等を添加して増熱する必要がある。本発明者等は上述の事情に鑑み、より高いカロリーを有する燃料用ガスを調べて研究し、その結果本発明を完成した。

則ち本発明の目的をより具体的に述べると、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガス(以下、川に低カロリーガスと称す)を、従来知られている方法よ

りもはるかに高カロリーのガスに変換することのできる3光触成系触媒、その製造法およびその触媒を使用して高カロリーガスを製造する方法を提供しようとするにある。即ち本発明は、上述の触媒に低カロリーガスを接触させることにより、メタンのほか、炭素数が2~4の炭化水素を含む高カロリーガスに変換することを目的とするものである。低カロリーガスを炭化水素含有高カロリーガスに変換する場合、一般に二酸化炭素が副生するので、従来はこれを分離除去していたといきさつがある。そこで本発明者等は、2系統の3光触成系触媒を組み合わせることにより、この副生二酸化炭素を同時に炭化水素化する方法を提供することをも目的として掲げており、この目的が達成されれば二酸化炭素の分離操作を必要としないという利点が發揮される。

本発明をさらに詳細に説明する。まず本発明の触媒における担体はシリカまたはアルミナであるが、一般に市販されているもの、例えば比表面積が200m<sup>2</sup>/g以下の範囲のものを使用すること

ができる。上記のような担体に担持させた触媒の基質としては鉄族金属が用いられるが、諸鉄族金属としては、コバルトと該が特に好ましい。そして本発明の触媒は、この基質金属にマンガンの化合物および白金族金属例文はルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金およびイリジウム等を組み合わせて前記担体上に担持させたものである。

上記組み合わせにおいて、触媒基質となる鉄族金属の担持量は全触媒に對して5~15wt%前後(多く、以下同じ)、特に好ましくは4~12wt%である。また、炭化マンガンの担持量は於金屬源及白金族金属の原予比が(5:1)~(5:4)の範囲を満足する範囲で定められ、また白金族金属の担持量は鉄族金属と組み白金族金属の原子比が(30:1)~(5:2)の範囲を満足する範囲で定められる。

本発明の触媒を調製するに當つて特に好ましい方法はシリカまたはアルミナの担体に、まず白金族金属を担持させる第1工程と、鉄族金属と組み化マンガンとを同時に担持させる第2工程とよりな

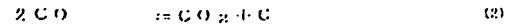
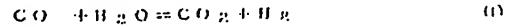
る。即ち上記手順にしたがつて各触媒成分を担持させて得られる触媒は、低カロリーガスをC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>の炭化水素を含有する低カロリーガスに変換する能力が効率的に發揮されるが、上記以外の方法、例えば鉄族金属と炭化マンガンを先に担持させ、その後で白金族金属を担持せるとか、白金族金属と炭化マンガンと鉄族金属を同時に担持せたものでは3光触成系触媒としての複合効果が充分發揮されず炭素数1~4の炭化水素を含む高カロリーガスを得ることは極めて困難であることが本発明者等によつて確認された。本発明の触媒は、前記の基本的構成によつて製造されるが、それをさらに具体的に述べると、シリカまたはアルミナ担体に、鉄族金属、マンガン、白金族金属を、硝酸塩水溶液または塩化物水溶液の形で担持。他の、該前記の手段により含浸せたあと、乾燥、アンモニア処理、熱分解、水溶液洗浄の工程を順次施すことによって調製することができる。なお、アンモニア処理工程は省略できる場合もある。

本発明触媒の具体的な調整例を示すと次の通り

である。

す、シリカまたはアルミナよりなる成形担体に、その細孔容積と等量の白金族金属硝酸塩または塩化物の水溶液を含浸させ、常温でゆるやかに担体を転動させながら風乾する。つぎに上記処理物を、1.0~1.1ターンモニアと2~6wt%水蒸気を含む空気流中に2~8分間曝露する。その後、空気中で約350℃までに加熱し、含浸されている白金族金属硝酸塩または塩化物を分解して酸化物とする。これを不活性ガスで希釈した水溶液度1.0~2.0%の硫酸中で常温から400℃まで外温し同温度で80分間保持して煮沸し、再び同空気中で常温まで冷却する。このようにして得られた白金族金属担持体に前記と同じ含浸法により、鉄族金属の例文は硝酸塩水溶液と、マンガンの例文は硝酸塩水溶液との混合溶液を含浸させる。ついで前記白金族金属を担持せる場合と同様に風乾、アンモニア処理、熱分解、水溶液洗浄の工程を施すことにより、所望の3光触成系触媒を得ることができる。本発明の3光触成系触媒に、低

ガス中の一酸化炭素それ自身が半導体触媒を経じて、二酸化炭素を副生することもある。



本発明では、上記触媒水溶液反応による副生二酸化炭素ガスが混入している  $C_1 \sim C_4$  ガスをシリカまたはアルミナよりもなる担体担材ニッケル、希土類元素酸化物及び白金族金属を担持させた 8 元組成系触媒に引導き接触させることにより、該副生二酸化炭素をもメタンに变换させることに成功した。

上記の副生二酸化炭素をメタンに变换させる 8 元組成系触媒について説明すると、その構造に就ては、粒径が例えば 2 ~ 4 mm の粒状シリカまたはアルミナ(市販品を必要に際して粒度を調整し、水分を除去したもの)が担体として使用される。また担体に担持される触媒は基質がニッケルであり、その基質金属には希土類元素酸化物(例名はラントン、ヒリウム、グリセオジウム、トリウム、またはサマリウムの酸化物の一種)と白金族金属

カロリーガス例えばコークス蒸ガス、ナフサ润滑油の水蒸気改質ガス等には水性ガスや石炭ガス化ガス等を接触させると、これらガスは、メタンのほか、 $C_2 \sim C_4$  の炭化水素を相当高濃度に含む低カロリーガスに变换される。

本発明の触媒によつて、低カロリーガスを炭素数 1 ~ 4 の炭化水素を含む低カロリーガスに变换するには、例えばつきのようにして行なうことができる。すなわち、以上のようにして得られた触媒を反応塔に充填し、触媒層の温度を 150 ~ 300 °C、好ましくは 180 ~ 240 °C に調節しながら 5 ~ 30 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは 10 ~ 20 kg/cm<sup>3</sup> G の加圧下に触媒容積 1 ℥ 当り、1 ~ 10 m<sup>3</sup>/hr、好ましくは 2 ~ 5 m<sup>3</sup>/hr の低カロリーガスを導入する。そうすると触媒層内では、炭素が 1 ~ 4 の炭化水素を含む低カロリーガスが生成するがその様、副生した水が次の(1)式で示すように、原料低カロリーガス中の一酸化炭素とソフト炭素を触媒として二酸化炭素を副生する。また、場合によつては、(2)式により原料低カロリーガス

(例えばルテニウム、白金、パラジウム、ロジウム、またはイリジウムの一種)を組み合わせたものであるが、触媒効果および経済性を考慮した場合、前記触媒器の触媒物として次は酸化ランタンや酸化セリウムが、また白金族金属としてはルテニウムやパラジウムが最も好ましいものとして挙げることができる。上記組み合わせにおいて、触媒基質となるニッケルの担持量は全触媒に対して 3 ~ 12 %、とくに好ましくは 4 ~ 6 % の範囲である。また希土類元素の酸化物はニッケル元素に対する原子比が (2 : 1) ~ (10 : 1) を満足する様に設定し、更に白金族金属はニッケル元素に対する白金族金属元素の原子比が (10 : 1) ~ (30 : 1) を満足する様に設定して各々担持させることが好ましい。なお、各触媒成分を、上記範囲を超えて担持させても触媒効果はそれ以上向上せず、むしろ担体細孔の閉塞等を起して触媒性能が逆に低下する傾向があるので好ましくない。この 8 元組成系触媒の調滑に当つては、シリカまたはアルミナの粒状担体、ニッケル、希

土類元素、および白金族金属を、例えば硝酸塩水溶液の形で担持し、以前、注記部の半導体より含浸させ、自然乾燥または 60 ~ 100 °C の加温乾燥処理した後アンモニア処理、熱分解、および水素還元を行なう。またこの触媒を調整するに当つては、ニッケル、希土類元素酸化物および白金族金属についてそれぞれ別個使用量の順序で、あるいはその 2 様以上を組み合わせてシリカまたはアルミナの粒状担体に担持させるが、該担体にせず、白金族金属を担持させ、ついでニッケルと希土類元素酸化物を同時に担持させるよう互換で行なつて得られる触媒は、二酸化炭素から炭化水素への処理が特徴的である。

本触媒の具体的な調滑例を示すと次の通りである。すなわち、シリカまたはアルミナの粒状担体に、白金族金属担持例えば硝酸塩や塩化物の水溶液を、担体の空隙を充満する量だけ含浸させ、風乾又は 60 ~ 100 °C で加温乾燥する。このときの白金族金属の硝酸塩や塩化物の濃度は各々液中に所定の担持量が含有されるようにし充満及

アソニア熱炉大気中で前記含鉱物を850℃に加熱することによつて前記鉱の炭や塩化物を分離する。このようにして得られた白金族金属粗鉱体に、ニッケル無機触媒例えば硝酸塩の水溶液と前記熱炉の熱機械塩例えは硝酸塩の水溶液との混合浴液を含浸させ、前記白金族金属を担持させた触媒と同様に乾燥、アソニア熱炉、熱分解を行ない、更にこれを不活性ガスで通氣した水銀温度10~20%の気流中で常温から400℃まで外温し、同温度で80分間保持して減圧し、ついで同気流中で常温まで冷却することによつて触媒の剥離を実験する。

本発明により低カロリーガスを生成せしるに当つては、前記鉱族金属-マンガンの酸化物-白金族金属よりなる8光触成系触媒を充填した反応塔に、前記の条件で前記の低カロリーガスを導入する。ここで生成したガス中に副生二酸化炭素が含有されると場合は引きつづいて該ガスを、ニッケル-希土類元素酸化物-白金族金属からなる第2の8光触成系触媒の充填された別の反応塔に導入する

を併用するに当つて、ニッケル、希土類元素酸化物-白金族金属よりなる第2の8光触成系触媒を用み合わせて接触させることにより、副生二酸化炭素を完全にメタン化することができるから、二酸化炭素の分離用取扱機が不要であり、プロセス上極めて有利である。

次に、本発明を実験例によつて説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実験例をしんしやくして種々変更実験することができる。尚説明中「は」とあるのは重複を省む。

#### 実験例1

比表面積170m<sup>2</sup>/gの市販アルミナ担体(5.09g)、NiOCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(0.107g)を水(4ml)に溶かした水溶液を噴霧法により含浸させ、ついでゆるやかに乾燥しながら一晩風乾した試料を得た。この試料をあらかじめ10~11容積分のアソニアと6容積分水蒸気になるように調節した空気流に120秒間曝露し、ついで空気中で約850℃までに加熱して金属性を分解酸化した。ついで水銀温度20容積分を含む常温気流を導通しながら減圧炉中常温から

か、あるいは、上記2種の触媒を1つの度量器に直列に充填しておき、低カロリーガスをまず本発明の鉱族金属-マンガン-白金族金属からなる第1の8光触成系触媒に接触させ、つぎに、第2の8光触成系触媒に接触せしるにしてもよい。この場合における第1の触媒担持-酸化炭素の酸化率が100%に達するのに必要な最少量、第2の触媒担持-含有される二酸化炭素の酸化率が100%に達するのに必要な量であればよい。なお、実際の操作では、第1の触媒の温度よりも、第2の触媒の温度を約50℃程度高く保持する方が二酸化炭素の酸化水素への完全酸化がより容易となる。

本発明の触媒に低カロリーガスを接触させた場合は、従来の触媒では造成されなかつた「原料ガス中の金属性酸化物の完全利用」が得られ、しかも、従来の触媒に比べて接触数2~4の炭化水素をより多く含む高カロリーガスを収得することができる。さらに、本発明の触媒を使用しメタンのほか炭素類2~4の炭化水素を含む高カロリーガ

400℃まで外温し、その温度で80分間保持して金属性酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒(5.13g)を得た。このルテニウム触媒NiCO<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(1.4g)およびMn<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.26g)を水(4ml)に溶解した溶液を、前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、風乾処理を行ひ5%CO<sub>2</sub>-0.9%Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.85%NiOを担持させた8光触成系触媒(5.87g)に導入し、

比表面積100m<sup>2</sup>/gの市販シリカ担体(6.87g)、RuO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(0.057g)を水(5ml)に溶かした水溶液を噴霧法により含浸させ、ついでゆるやかに乾燥しながら一晩風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10~11容積分のアソニアと6容積分水蒸気になるように調節した空気流に120秒間曝露し、ついで空気中で約850℃までに加熱して金属性を分解酸化した。ついで空気中で約50℃までに加熱して金属性を分解酸化した。つぎに、水銀温度20容積分を含む常温気流を導通しながら減圧炉中常温から

まで昇温し、その温度で80分間保持して金属触化物を活性化した。ついで同触媒中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒(6.9kg)を投入。このルテニウム触媒は  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.847g) および  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.888g) を水(5g)に溶解した溶液を前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、焼成炉で行い、4.6%  $\text{Co} - 2.8\% \text{Mn}_2\text{O}_3 - 0.67\% \text{Ru}$  を担持させた一元組成系触媒(7.88g)を得た。

## 実施例3

実施例1の方法によつてアルミナ成形担体(直徑1mm×長さ5~10mm)に、5%  $\text{Co} - 0.9\% \text{Mn}_2\text{O}_3 - 0.85\% \text{Ru}$  を担持させた触媒上へ、第1表に示す供試ガスを圧力1.0kg/cm<sup>2</sup>G, SV 2500hr<sup>-1</sup>、温度280°Cで1回通過させたところ、CO転化率100%で、第2表に示す組成よりなるガスを得た。なお、比較のために実施例1における場合と同サイズのアルミナ成形担体に5%コバルトを担持させた一元組成系触媒上に、第1表に示す供試ガスを本実施例と同一条件で1回通過させた場合の結果を第2表に併記する。

場合と同一の水素と一酸化炭素とからなる供試ガスを実施例3に述べた条件と同様の圧力、SVおよび温度条件で1回通過させたところ、CO転化率100%で、第2表に示す組成よりなるガスを得た。

第8表

組成	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{CO}_2$
容積%	76.1	8.7	1.2	0.2	18.8

## 実施例5

実施例2の方法によつてシリカ成形担体(直徑0.5~2mm)に、4.6%  $\text{Co} - 2.8\% \text{Mn}_2\text{O}_3 - 0.67\% \text{Ru}$  を担持させた本発明の触媒(第1の触媒)と、同じシリカ成形担体に4.8%  $\text{Ni} - 2.4\% \text{La}_2\text{O}_3 - 0.67\% \text{Ru}$  を担持した第2の触媒とを組み合わせ、実施例8の場合と同一組成の水素および一酸化炭素を含む供試ガスを第1の触媒上、ついで第2の触媒上を1回通過させた。なお、この時の条件は、第1の触媒上を通過させるとときはSV 2500hr<sup>-1</sup>、温度240°C、圧

組成	第1触媒		Kcal/cm <sup>3</sup>
	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	
容積%	75	25	30.40

第2触媒

組成	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{CO}_2$
	本発明	容積%	容積%	容積%	容積%
容積%	94.5	1.4	0.4	0.0	8.7

以上の結果から明らかとなり、実施例1の触媒を用いた場合は、比較例の触媒を用いた場合に比べて、生成ガス中の  $\text{C}_2 - \text{C}_4$  転化水素含有率が高い。

## 実施例4

実施例2の方法によつてシリカ成形担体(直徑0.5~2mm)に、4.6%  $\text{Co} - 2.8\% \text{Mn}_2\text{O}_3 - 0.67\% \text{Ru}$  を担持させた触媒上へ、実施例3の

力2.0kg/cm<sup>2</sup>Gで、第2の触媒上を通過させるとときは、SV 1.600hr<sup>-1</sup>であり、その他の条件は第1の触媒上を通過させる場合と同様に行つた。この結果CO転化率は100%で第4表に示す組成よりなるガスを得た。

第4表

組成	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{CO}_2$	Kcal/cm <sup>3</sup>
容積%	93.5	4.7	1.6	0.8	0.0	30.160

以上の結果から明らかとなり、本発明による第1の触媒と第2の触媒とを組み合わせ、これに水素と一酸化炭素とを含む低カロリーガスを接触させることにより、メタンのほか、炭化水素が2~4の炭化水素を含むし、二酸化炭素を含まない高カロリーガスが得られることが分かる。

## 実施例6

実施例5で使用したものと同じ2つの触媒を組み合わせ、組り合に示すよりな組成の供試ガスを第1の触媒上、ついで第2の触媒上を1回通過させた。なおこのときの条件は第1の触媒上をSV

2,000 hr、温度 240°C、圧力 20 kg/cm<sup>3</sup> G  
C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 添加せ、ついで第 2 の触媒上を通過させる時  
間、SV 1,000 hr<sup>-1</sup>、温度 280°Cで、その  
他の条件は、第 1 の触媒上を通過させる場合と同  
様とした。この結果、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>転化率は 100%で、  
第 6 表に示す組成よりなるガスを得た。

えることなく完全に燃焼できることが分かる。

第 5 表

組成	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Kcal/Nm <sup>3</sup>
組成	51.7	16.0	25.1	2.7	1.8	0.9	1.8	4,900

第 6 表

組成	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Kcal/Nm <sup>3</sup>
組成	86.7	7.8	0.9	0.6	0.0	0.0	4.0	10,000

以上の結果から明らかのように、本明の第 1  
の触媒と、第 2 の触媒とを組み合わせ、これに第  
5 表に示すような組成の供試ガスを接触させ  
ることにより、10,000 Kcal/Nm<sup>3</sup> の高カロリー<sup>ガス</sup>  
を得ることができ、なおかつ供試ガス中に含  
有される酸素も、反応の選択性になんら影響を与

## 特許出願日: 1984年3月29日 (自免)

明和58年3月29日

特許官長官: 若杉和夫 欧

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第155560号

## 2. 発明の名称

高カロリーガス製造用触媒とその製造法  
および高カロリーガスの製造法

## 3. 沈正をする者

事件との関係: 特許出願人

京都府立京区立農業高専高専5番地

成上善行 (ほか2名)

## 4. 代理 人 〒530

大阪市北区堂島2丁目3番7号

セコビル

電話 大阪(06) 343-2325 (代)  
(7540) 金原 1 楠木久

## 5. 沈正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の  
詳細な説明」の各欄

## 6. 沈正の内容

- (1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正しま  
す。
- (2) 明細書の所定箇所を別紙正題表の通り訂正  
します。

## 特許請求の範囲

(1)シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒  
基剤としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金  
属とを組み合わせて担持させてなることを特徴と  
する高カロリーガス製造用触媒。

(2)鉄族金属がコバルトを含むかのいずれかであ  
る特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製  
造用触媒。

(3)白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジ  
ウム、白金またはイリジウムのいずれかである特  
許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス  
製造用触媒。

(4)鉄族金属: 3~15% (重量%、以下同じ)  
酸化マンガン: 鉄族金属元素とマンガン元素の原  
子比が (5:1)~(5:4) を満足する且、白  
金族金属: 鉄族金属元素と白金族金属元素の原  
子比が (30:1)~(5:2) を満足する旨である特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の  
高カロリーガス製造用触媒。

(5)シリカまたはアルミナよりなる担体に、白金

白金層を把持させる第1工程と、鉄族金属と酸化マンガンを同時に把持させる第2工程とよりなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第5項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第5又は6項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(8) 鉄族金属: 3~15%、酸化マンガン: 鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属元素対白金族金属の原子比が(30:1)~(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第5~7項のいずれかに記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(9) シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒担質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金

属とを組み合わせて把持させてある触媒上に、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

即白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

即鉄族金属: 3~15%、酸化マンガン: 鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30:1)~(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第9~11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

即シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒担質としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりな

る鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて把持させた第1触媒上に水素と一酸化炭素を含むガスあるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒担質としてのニッケルに希土類元素の酸化物と白金族金属とを組み合わせて把持させた第2触媒上に前記工程で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

即第1触媒において白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1~3項記載の高カロリーガスの製造法。

即第1触媒において鉄族金属: 3~15%、酸化マンガン: 鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(30:1)~(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第1~3又は14項記載の高カロリーガスの製造法。

| 触媒上 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| III |
| II  |
| I   | I   | I   | I   | I   | I   | I   | I   | I   | I   |
| II  |
| III |
| IV  |
| V   | V   | V   | V   | V   | V   | V   | V   | V   | V   |

戸 著者様 (自筆)

昭和59年 8月30日

特許作成官 若林和夫謹

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第155560号

## 2. 発明の名称

高カロリーガス製造用触媒とその製造法  
および高カロリーガスの製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

京都府京都市左京区修学院高部町5番地

武上 喬 信 (ほか2名)

## 4. 代理人 〒530

大阪市北区堂島2丁目3番7号

セシヨービル

電話 大阪(06) 243-2325 (代)

(7540) 斎藤 勉 木 久



## 5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄

## 6. 補正の内容



- (1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正します。
- (2) 明細書第7頁下から第3行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび/またはアルミナ」に訂正します。
- (3) 同第9頁第9行目の「2~15%」を「3~15%」に訂正します。
- (4) 同第8頁下から第3行目の「シリカまたはアルミナの担体に、まず」を「シリカおよび/またはアルミナの担体に、担体に触媒基質を持たせるに当り、該担持工程が」に訂正します。
- (5) 同第9頁下から第8行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび/またはアルミナ」に訂正します。
- (6) 同第10頁第2行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび/またはアルミナ」に訂正します。
- (7) 同第12頁第7行目の「シリカまたはアルミナ」を「シリカおよび/またはアルミ

## 特許請求の範囲

(1) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。

(2) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(3) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(4) 鉄族金属：3～15%（重量%、以下同じ）、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（3.0：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第1～3項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(5) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなる触媒上に、木素と一酸化炭素を含むガス、あるいは木素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

(8) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（3.0：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第9～11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

## 特開昭59-46133(10)

体に触媒基質を担持させるに当り、担持工程が白金族金属を担持させる第1工程と、鉄族金属と酸化マンガンとを同時に担持させる第2工程とよりなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第5項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第5又は6項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(8) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（3.0：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第5～7項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(9) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

(13) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりなる鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させた第1触媒上に木素と一酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのニッケルに希土類元素の酸化物と白金族金属とを組み合わせて担持させた第2触媒上に前記工程で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(14) 第1触媒において白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1～3項記載の高カロリーガスの製造法。

(15) 第1触媒において鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が（5：1）～（5：4）を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が（3.0：1）～（5：2）を満足する量である特許請求の範囲第1～3又は1～4項記載の高カ

完全に除去できることが分かる。

## 実施例 7

比表面積 1.0  $\text{m}^2/\text{g}$  の市販アルミナ担体 (10.5 部) に  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.5 部) に溶かした水溶液を噴霧法により含浸させ、ついでゆるやかに振動しながら一晩風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ 1.0 ~ 1.1 容量% のアンモニアと 6 容量% 水蒸気になるように調整した空気流に 120 秒間曝露し、ついで空気中で約 350 °C まで加热して金属塩を分解酸化した。つぎに水素濃度 2.0 容量% を含む空素気流を導通しながら減圧炉中常温から 400 °C まで昇温しその温度で 30 分間保持して金属酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、ルテニウム触媒 (11.0 部) を得た。このルテニウム触媒に  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6.6 部) および  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4.2 部) を水 (5 部) に溶解した溶液を、前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理を行い 1.0%  $\text{Co} - 6.9\%$   $\text{Mn}_2\text{O}_3 - 2\%$   $\text{Ru}$  を担持させた 3 元組成系触

yg (12.2 部) を得た。

## 実施例 8

実施例 1 の方法のよってアルミナ成形担体に、5%  $\text{Co} - 0.3\%$   $\text{Mn}_2\text{O}_3 - 0.35\%$   $\text{Ru}$  を担持させた触媒上へ、第 1 表に示す供試ガスを圧力 1.0  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$  ,  $5\text{V}2500\text{hr}^{-1}$  , 温度 270 °C で 1 回通過させたところ  $\text{CO}$  去化率 1.0% で、第 7 表に示す組成よりなるガスを得た。なお、比較のために実施例 1 における場合と同一サイズのアルミナ成形担体に 5%  $\text{Co}$  , 0.3%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  および 0.35%  $\text{Ru}$  を同時に担持させた 3 元組成系触媒上に、第 1 表に示す供試ガスを本実施例と同一条件で 1 回通過させたところ、 $\text{CO}$  去化率 6.5% で第 7 表に併記するような結果を得た。

(以下未記入)  
(未記入)  
(未記入)

第 7 表

組成	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_10$	$\text{CO}_2$
本発明	80.4	5.3	2.3	1.0	11.0
質量%					
比較例	81.2	1.9	0.7	0.4	16.4
質量%					

CO<sub>2</sub> (未記入)  
CH<sub>4</sub> (未記入)  
C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (未記入)  
C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (未記入)  
C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (未記入)

以上の結果から明らかなるおり、実施例1の触媒を用いた場合は、比較例の触媒を用いた場合に較らず、生成ガス中の  $C_2 \sim C_4$  酸化水素含有率が高いうちにも反応活性も高い。

## 実施例9

実施例7の方法によってアルミナ成形担体(直径0.5 ~ 2mm)に、10%  $C_6 - 6\% Mn_2O_3$

の担持量を担持させた触媒上へ、実施例9の場合と同一の水素と一酸化炭素とからなる供試ガスを実施例9に述べた条件と同様の圧力で5V5500h<sup>-1</sup>および温度290°Cで1回通過させたところ、CO転化率100%で次の第9表に示す組成よりなるガスを得た。

(以下余白)  
出力  
充填量

## 第 9 表

組成	$C_2H_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_10$	$CO_2$
容積%	0.5	4.7	2.3	1.0	11.4

## 丁) 本発明の特徴(自発)

昭和58年 9月 9日

特許庁長官 菅 株 和 大 墓

58

## 1. 本件の表示

昭和57年特許願第155560号

## 2. 発明の名称

高カロリーガス製造用触媒とその製造法  
および高カロリーガスの製造法

## 3. 没正をする者

事件との関係 特許出願人

京都市左京区修学院高瀬町5番地

式上 幸信(ほか2名)

## 4. 代理 人 〒530

大阪市北区堂島2丁目3番7号

シナコービル

電話 大阪(06) 343-2325(代)

(7540) 介理士 植木久



## 5. 没正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄

## 6. 没正の内容

方式  
審査

(1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正します。

(2) 明細書第8頁下から第4行~第9頁第1行の「本発明の触媒を……る。」を下記の文章に訂正します。

「本発明の触媒を調製するに当たっては、触媒担持量が小さい場合、例えば触媒全担持量が10%以下のときはシリカおよび／またはアルミナよりなる担体にまず白金族金属を担持させ、つぎにこれに鉄族金属と酸化マンガンとを同時に担持させる。」

(3) 同第9頁第1行の「確認された。」の後へ下記の文章を挿入します。

「一方、触媒成分の全担持量が全触媒に対して10%以上と多い場合には、例えば、まず白金族金属と酸化マンガンとを同時に担持させ、その後白金族金属を担持させた3元組成系触媒あるいは白金族金属と鉄族金属と酸化マンガンとを同時に担持させた3元組成系触媒でもその複合効果が発揮され、 $C_2$  ~

## 特許請求の範囲

CO<sub>2</sub>の炭化水素を含む高カロリーガスを得ることができる。」

(4) 図第29頁を別紙第29～31頁と差し換える。

(1) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。

(2) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(3) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(4) 鉄族金属：3～15% (重量%、以下同じ)、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(3.0:1)～(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第1～3項記載の高カロリーガス製造用触媒。

(5) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に触媒基質を担持させるに当り、該担持工程が白金族金属を担持する工程と、鉄族金属と酸化マンガンとを同時に担持する工程を含むことを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第5項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第5又は6項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(8) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(3.0:1)～(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第5～7項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(9) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなる触媒上に、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と二酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを接触することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(10) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

(11) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

(12) 鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(3.0:1)～(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第9～11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

(13)シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりなる鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させた第1触媒上に水素と一酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのニッケルに希土類元素の酸化物と白金族金属とを組み合わせて担持させた第2触媒上に前記工程で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(14)第1触媒において白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1-3項記載の高カロリーガスの製造法。

(15)第1触媒において鉄族金属：3～15%、酸化マンガン：鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)～(5:4)を満足する量、白金族金属：鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(3.0:1)～(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第1-3又は1-4項記載の高カ

## 実施例10

比表面積6.0m<sup>2</sup>/gの市販アルミナ担体(11.0部)に、Co<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O(6.6部)およびMn<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O(4.2部)を水(5部)に溶かした水溶液を噴霧法により含浸させ、ついでゆるやかに振動しながら一晩風乾し含浸物を得た。この含浸物をあらかじめ10～11容積%のアンモニアと6容積%の水蒸気になるよう調整した密閉気中に120秒間曝露し、ついで空気中で約350℃まで加熱して金属を分解酸化した。つぎに、水素濃度20容積%を含む空気流を導通しながら、約1時間で常温から400℃まで昇温しその温度で30分間保持して金属酸化物を還元した。ついで同気流中で常温まで冷却し、コバルト-酸化マンガン触媒(12.5部)を得た。この触媒にRuCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O(0.6部)を水(5部)に溶解した溶液を前記と同じ操作方法で含浸、乾燥、還元処理を行い10%Co-6%Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2%Ruを担持させた3元触成触媒(12.8部)を得た。

## 実施例11

実施例10の方法によってアルミナ担体(比表面積6.5～7.0m<sup>2</sup>)に、10%Co-6%Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2%Ruを担持させた本実用の触媒上へ実施例8の場合と同一組成の水素および一酸化炭素を含む供試ガスを実施例9に述べた条件で同様の圧力、SV速率が過渡条件で1回通過させた。この結果CO転化率は10.0%で第9表に示す組成よりなるガスを得た。

(以下略)

平成元年1月29日 (自免)

昭和58年11月29日

特許出願官 若杉和夫 様

## 第 9 表

組成	C <sub>11</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>
官能性	75.8	7.8	5.2	2.6	0.5

出願人 武士善信  
 同 勤務智行  
 同 関西熱化学株式会社  
 代理人 有理士植木久

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第155560号

## 2. 発明の名称

高カロリーガス製造用触媒とその製造法  
および高カロリーガスの製造法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
 京都市左京区修学院高部町5番地  
 武士善信 (ほか2名)

## 4. 代理人 〒530

大阪市北区堂島2丁目3番7号  
 シンコービル  
 電話 大阪(06) 343-2325 (代)  
 (7540) 有理士植木久

## 5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の各欄

## 6. 補正の内容



- (1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正します。
- (2) 明細書第8頁下から第3行の「シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒」を「シリカおよび／またはアルミナの担体に触媒基質を……」を「シリカおよび／またはアルミナの担体に触媒を……」に訂正します。
- (3) 同第24頁第4行の「(0.5部)」を「(0.6部)」を水(5部)に訂正します。
- (4) 同第25頁第3行の「方法のよって」を「方法によつて」に訂正します。

## 特許請求の範囲

- (1) シリカおよび／またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させてなることを特徴とする高カロリーガス製造用触媒。
- (2) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第1項記載の高カロリーガス製造用触媒。
- (3) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第1又は2項記載の高カロリーガス製造用触媒。
- (4) 鉄族金属: 3~15% (重量%)、以下同様)、酸化マンガン: 鉄族金属元素とマンガン元素の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属元素と白金族金属元素の原子比が(3.0:1)~(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第1~3項記載の高カロリーガス製造用触媒。
- (5) シリカおよび／またはアルミナよりなる担

体に触媒を担持させるに当り、該担持工程が白金族金属を担持させる工程と、鉄族金属と酸化マンガンとを同時に担持させる工程を含むことを特徴とする高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(6) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第5項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(7) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第5又は6項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(8) 鉄族金属: 3~15%、酸化マンガン: 鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(3.0:1)~(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第5~7項記載の高カロリーガス製造用触媒の製造法。

(9) シリカおよび/またはアルミナよりなる担体に、触媒基質としての鉄族金属に酸化マンガン

と白金族金属とを組み合わせて担持させてなる触媒上に、水素と一酸化炭素を含むガス、あるいは水素と一酸化炭素と二酸化炭素を含むガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(10) 鉄族金属がコバルトまたは鉄のいずれかである特許請求の範囲第9項記載の高カロリーガスの製造法。

(11) 白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第9又は10項記載の高カロリーガスの製造法。

(12) 鉄族金属: 3~15%、酸化マンガン: 鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(3.0:1)~(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第9~11項のいずれかに記載の高カロリーガスの製造法。

(13) シリカおよび/またはアルミナよりなる担

体に、触媒基質としてのコバルトまたは鉄のいずれかよりなる鉄族金属に酸化マンガンと白金族金属とを組み合わせて担持させた第1触媒上に水素と一酸化炭素を含むガスを導通し、ついで、シリカまたはアルミナよりなる担体に、触媒基質としてのニッケルに希土類元素の酸化物と白金族金属とを組み合わせて担持させた第2触媒上に前記工程で得られたガスを導通することを特徴とする高カロリーガスの製造法。

(14) 第1触媒において白金族金属がルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金またはイリジウムのいずれかである特許請求の範囲第13項記載の高カロリーガスの製造法。

(15) 第1触媒において鉄族金属: 3~15%、酸化マンガン: 鉄族金属元素対マンガン元素の原子比が(5:1)~(5:4)を満足する量、白金族金属: 鉄族金属元素対白金族金属元素の原子比が(3.0:1)~(5:2)を満足する量である特許請求の範囲第13又は14項記載の高カロリーガスの製造法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

### **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**